

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002)

PCT

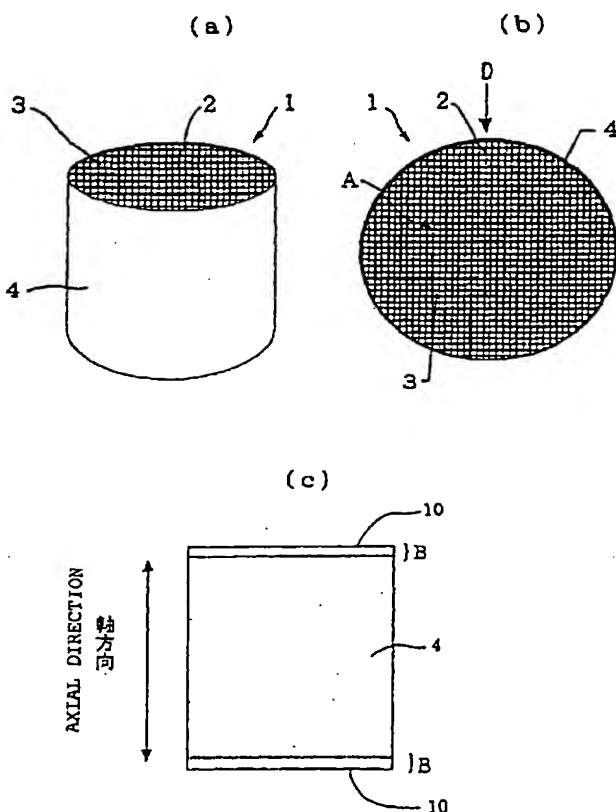
(10) 国際公開番号
WO 02/089980 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/04, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04237
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 26 日 (26.04.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 加藤 靖 (KATO, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 野口 康 (NOGUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小川 雅人 (OGAWA, Masato) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-134732 2001 年 5 月 1 日 (01.05.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: POROUS HONEYCOMB STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 多孔質ハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A honeycomb structure composed of a porous cell barrier wall forming a complex of a plurality of adjacent cells, and a porous honeycomb outer wall for holding the outermost circumferential cell of the cell complex while surrounding wherein the porosity is lower than 30%, basic thickness of the barrier wall is 0.03-0.076mm, surface roughness of the outer wall is 0.5-10 μ m or the average height from the maximal point to the minimal point on the surface of the outer wall is 5-50 μ m. The honeycomb structure is produced using a material containing coarse particle talc having mean particle size of 7 μ m or above, fine particle talc having mean particle size of 2/3 or less that of the coarse particle talc, coarse particle kaolin having mean particle size of 7 μ m or above, and fine particle kaolin having mean particle size of 2/3 or less that of the coarse particle kaolin. The honeycomb structure is suitable as a catalyst carrier for purifying exhaust gas of automobile.

[続葉有]

WO 02/089980 A1



(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊屋タワービル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、気孔率が 30 % 未満、隔壁の基本壁厚が 0.03 - 0.076 mm、外壁の表面粗さが 0.5 - 10 μ m あるいは外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さが 5 - 50 μ m とする。該ハニカム構造体の製造方法において、7 μ m 以上の平均粒径を有する粗粒タルクとこの 2/3 以下の平均粒径を有する微粒タルクを含み、さらに 7 μ m 以上の平均粒径を有する粗粒カオリンとこの 2/3 以下の平均粒径を有する微粒カオリンを含む原料を用いて製造する。

該ハニカム構造体は、自動車排気ガス浄化用触媒担体として好適である。

1

明 細 書

多孔質ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、多孔質ハニカム構造体及びその製造方法に関し、特に浄化性能と端面の耐久性及びキャニング性のバランスの取れた、特に自動車排ガス浄化用担体等に好適なハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

多孔質ハニカム構造体は、自動車排ガス浄化用触媒担体などの触媒担体、ディーゼルエンジン排ガス用フィルターなどのフィルター等に広く用いられている。この様な自動車エンジン等の排ガス浄化用等に用いられる場合、環境問題への配慮から、排ガス規制が年々強化される傾向にあり、これに対応すべく排ガス浄化触媒には浄化性能の向上が求められている。他方、エンジン開発の面からは、低燃費、高出力化の指向が顕著に示されており、このような状況に対応すべく、排ガス浄化触媒には圧力損失の低減も求められている。そこで、そうした問題を解決するために、ハニカム構造体は、その隔壁の厚さをいっそう薄くすることで、通気性を高めて圧力損失を低減しつつ、しかも排ガス浄化触媒を軽量化して熱容量を低減し、暖機時の浄化性能を向上させる動きが強まっている。

一方、エンジンから排出される排ガス中には種々の異物が入る場合があり、これらによってハニカム構造体が削り取られる（エロージョン）という問題があり耐エロージョン性の改良も求められている。

この様な低熱容量化、圧力損失等の浄化性能の向上と耐エロージョン性の向上は一般に相反するものであり、例えば低熱容量化を実現するために、ハニカム構造体の気孔率を向上させたり壁厚を薄くするとハニカム構造体としての強度が低下し耐エロージョン性が低下する。

また、この様な用途においては、ハニカム構造体を金属製のキャンなどに把持

2

材を介して把持して使用されるが、使用の際にキャンとハニカム構造体のずれが起こらないよう一定の強度で把持する必要があるが、これに耐える強度又は低い把持力でもずれが起こらないような、キャンニング性の向上が求められている。

耐エロージョン性を解決する手段としては、例えば特開 2000-51710 号公報に、開口端面近傍の隔壁のみを肉厚にしたハニカム構造体、ハニカム構造の基材の開口端面に釉薬、水ガラス等のガラス成分を塗布・焼成することにより開口端面が緻密化されたハニカム構造体が記載されている。しかしながら、同号公報には開口端面の気孔率が 5～35%と記載されているものの、その他の部分の気孔率が 36%のハニカム構造体しか開示されておらずこれでは低熱容量化と耐エロージョン性、キャンニング性の両立が図れない。また、気孔率と隔壁厚さと表面粗さの関係については何ら述べられていない。

キャンニング性を改良するために、特開平 2-207846 号公報には、ハニカム構造体を押し出す際に振動を与える方法により外壁表面に凹凸を設けたハニカム構造体が開示されている。しかしこの方法は、隔壁厚さが薄くなると押出の際に隔壁が切れてしまう問題があるため隔壁の薄いハニカム構造体に適用することは困難である。また、特開平 2-86847 号公報にはサンドブラストやセラミック原料を表面に吹き付けることにより外壁表面に凹凸を設けるとともに凹凸面の粗さが他の面よりも粗いハニカム構造体及びその製造方法が提案されている。しかし、この方法では、追加の工程が必要となり経済的に好ましくない。また、これらの公報でも、気孔率と隔壁厚さと表面粗さの関係については何ら述べられてなく、耐エロージョン性や低熱容量化について検討されていない。

発明の開示

本発明は上述の問題に鑑みてなされたものであり、ハニカム構造体の浄化性能の向上と耐エロージョン性、キャンニング性向上の要求をバランスよく満たし、自動車排気ガス浄化触媒用担体等として特に好適なハニカム構造体を提供することを目的とする。

本発明は、さらに上記ハニカム構造体、特に気孔率が小さく、且つキャンニング

性の良好なハニカム構造体の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者は、上述の目的を達成するため各種試験を含む研究を行った結果、一般に、低熱容量化を達成するためには気孔率を大きくし、セル隔壁を薄くする必要があるが、耐エロージョン性を向上させるにはその逆にする必要があるが、隔壁厚さが薄くなると、気孔率の耐エロージョン性に与える影響がより大きくなることを見出し、同じ熱容量を達成する場合に隔壁を薄くし、気孔率を小さくすることにより、良好な耐エロージョン性が得られることを見出した。また、気孔率を30%未満に抑えるとキャニング性が低下するが、この原因は外壁表面が平滑になったためであることを見出し、平均表面粗さ ($R a_s$) を $0.5 \mu m \leq R a_s \leq 10 \mu m$ 及び/又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ ($R z D I N_s$) を $5 \mu m \leq R z D I N_s \leq 50 \mu m$ とすることによりキャニング性を改良できることを見出すとともに細孔径が $1 \mu m$ 以上の細孔が全細孔容積の90容量%以上とすることにより上記 $R a_s$ 及び $R z D I N_s$ を達成できることを見出した。本発明の第一のアスペクトは上記知見に基づくものである。

即ち、本発明の第一のアスペクトは、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、気孔率が5%以上30%未満であり、且つ前記隔壁の基本壁厚 (T_c) が $0.030 mm \leq T_c < 0.076 mm$ であるとともに、外壁の平均表面粗さ ($R a_s$) が $0.5 \mu m \leq R a_s \leq 10 \mu m$ 及び/又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ ($R z D I N_s$) が $5 \mu m \leq R z D I N_s \leq 50 \mu m$ であることを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

本発明の第一のアスペクトにおいて、以下のような特徴を有するハニカム構造体が好ましいものとして例示される。即ち、本発明の第一のアスペクトにおいて、 $R a_s$ が $0.5 \mu m \leq R a_s \leq 10 \mu m$ であり、且つ $R z D I N_s$ が $5 \mu m \leq R z D I N_s \leq 50 \mu m$ 、好ましくは $R a_s$ が $1.0 \mu m \leq R a_s \leq 10 \mu m$ であり、且つ $R z D I N_s$ が $10 \mu m \leq R z D I N_s \leq 50 \mu m$ であることがキャニング性をさらに向上させる点で好ましく、ハニカム構造体の開口率 (P) が83%以上

4

であることが熱容量及び圧力損失を低下させ浄化性能を向上させる点で好ましい。また、外壁の厚さは0.076mm以上であることがキャニング性向上の観点から好ましい。また、外壁の平均表面細孔径が平均内部細孔径よりも大きいことが Ra_s 及び $Rz DIN_s$ を大きくする点で好ましい。また、セル隔壁の平均表面粗さ(Ra_c)が0.5 μm 以上及び／又はセル隔壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ($Rz DIN_c$)が5 μm 以上であることが触媒の担持力を向上させる点で好ましい。さらに、ハニカム構造体において、1 μm 以上の細孔径を有する細孔が全細孔容積の90%以上であることが、 Ra 及び $Rz DIN$ を大きくする点で好ましい。

また、最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する5～20番目、好ましくは5～15番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{5 \sim 20}$)が、前記基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{5 \sim 20}) / T_c \leq 3.00$ 、好ましくは $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{5 \sim 20}) / T_c \leq 2.50$ 、さらに好ましくは $1.20 \leq (Tr_1 \sim Tr_{5 \sim 20}) / T_c \leq 1.60$ の関係を有することが、耐エロージョン性をさらに改良するとともに、アイソスタティック強度を向上させることによりキャニング性を向上させる点で好ましい。この場合において、第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを実質的に一様厚さ、逆台形状又は糸巻き状となるように内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させることが好ましい。

また、最外周セルのセル隔壁厚さ(Tr_1)が、前記基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq Tr_1 / T_c \leq 3.00$ の関係を有するとともに、最外周セルを1番目の第3の起点セルとして、そこから内方に連続する5～20番目の範囲内のいずれかの第3の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{5 \sim 20}$)が、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{5 \sim 20}) / T_c \leq 3.00$ 、好ましくは $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{5 \sim 20}) / T_c \leq 2.50$ 、

さらに好ましくは $1.20 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 10}}) / T_c \leq 1.60$ の関係を有し、それぞれのセル隔壁の断面が逆台形状、又は糸巻き状、或いは一様厚さになるように、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させることも好ましい。

ハニカム構造体の断面積が 160 cm^2 以上の場合は、最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する10～40番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}$) が、基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}) / T_c \leq 3.00$ 、好ましくは $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}) / T_c \leq 2.50$ 、さらに好ましくは $1.20 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}) / T_c \leq 1.60$ の関係を有することが好ましい。

さらに、ハニカム構造体の一方又は両方の開口端面から30mm以内の隔壁部分の一部又は全部における気孔率(%)の値が他の隔壁部分における気孔率(%)の値より5以上小さいことが端面の耐エロージョン性を向上させる点で好ましく、気孔率の値が小さい部分の開口端面からの長さが一様でないことも耐エロージョン性と低熱容量の両立をはかる点で好ましい。さらに、ハニカム構造体の一方又は両方の開口端面におけるセル隔壁の壁厚が、その他の部分におけるセル隔壁の壁厚よりも厚いことも耐エロージョン性を向上させる点で好ましい。

この様に、ハニカム構造体の外周付近のセル隔壁を厚くすること、及び／又は開口端面を強化することにより基本壁厚 (T_c) をさらに薄くすることが出来、 $T_c \leq 0.056 \text{ mm}$ とすることが低熱容量化をはかる上で好ましい。

さらに、本発明のハニカム構造体は、B軸の曲げ強度が 0.8 MPa 以上であることが好ましく、コージェライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア及び炭化珪素からなる群から選ばれる1種又は2種以上の材料から形成されてなることが好ましい。また、ハニカム構造体の断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形形状であることが好ましく、セルの断面形状が三角形又は六角形であることも好ましい。さらに、ハニカム構造体のセル隔壁の交点が、1.2mm以下の曲率半径

6

を有するように形成されていることが好ましく、セル隔壁と外壁とが接する交点が1.2mm以下の曲率半径を有するように形成されていることも好ましい。

本発明のハニカム構造体は、自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いられることが好ましく、セル隔壁に触媒成分が担持され外壁の外周面で把持されて触媒コンバーターに組み込まれていることも好ましい。

本発明者等は、上記の特性を有するハニカム構造体の製造方法について検討を行った結果、原料として特定の粒径のタルク及びカオリンを組み合わせる用いることにより、表面粗さを粗くしつつ気孔率を小さくしたハニカム構造体を経済的に製造できることを見出した。

即ち、本発明の第二のアスペクトは、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、気孔率が5%以上30%未満であり、且つ前記隔壁の基本壁厚 (T_c) が $0.030\text{ mm} \leq T_c < 0.076\text{ mm}$ であるとともに、外壁の平均表面粗さ (R_{a_s}) が $0.5\text{ }\mu\text{ m} \leq R_{a_s} \leq 10\text{ }\mu\text{ m}$ 及び／又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ (R_{zDIN_s}) が $5\text{ }\mu\text{ m} \leq R_{zDIN_s} \leq 50\text{ }\mu\text{ m}$ であるハニカム構造体の製造方法であって、少なくともタルク成分とカオリン成分を含み、前記タルク成分が $7\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の平均粒径を有する粗粒タルクと前記粗粒タルクの2/3以下の平均粒径を有する微粒タルクを含み、且つ前記カオリン成分が $7\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の平均粒径を有する粗粒カオリンと前記粗粒カオリンの2/3以下の平均粒径を有する微粒カオリンを含む原料を用いて製造することを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

なお、この第二のアスペクトにおいても、ハニカム構造体としては、本発明の第一のアスペクトにおいて、好ましいとされる特徴を有するハニカム構造体が好ましいものとして例示される。

図面の簡単な説明

図1(a)～(c)は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す説明図で

あり、(a)は斜視図、(b)は平面図、(c)は側面図を各々示す。

図2は、本発明の一実施態様である外壁近傍のセル隔壁を厚くした例を模式的に示す部分拡大図である。

図3(a)～(c)は、本発明のハニカム構造体の一実施態様である断面説明図であり、(a)は逆台形状、(b)は糸巻き状、(c)は長方形のセル隔壁を各々示す。

図4は、本発明のハニカム構造体をコンバーター容器に組み込んだ例を模式的に示す説明図である。

図5は、エロージョン試験におけるエンジン回転数の条件を示す図である。

図6は、エロージョン量の測定方法を模式的に示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を好適な実施の形態に基づいて説明するが本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

本発明のハニカム構造体1は、図1(a)、(b)及び(c)に示すように軸方向に貫通する複数のそれぞれ隣接したセル3を形成する多孔質のセル隔壁2と、多孔質のハニカム外壁4とから構成される。なお、本発明において、断面とは特に断りのない限り、軸方向に対する垂直断面を意味する。

本発明の特徴は、ハニカム構造体1を構成するセル隔壁2と外壁4の全体の気孔率が5%以上30%未満であること、隔壁3の厚さ(T_c)が $0.030\text{ mm} \leq T_c < 0.076\text{ mm}$ であること、外壁4の平均表面粗さ(R_{a_s})が $0.5\text{ }\mu\text{ m} \leq R_{a_s} \leq 10\text{ }\mu\text{ m}$ 及び/又は外壁4表面の極大高さから次の極小高さまでの平均高さ(R_{zDIN_s})が $5\text{ }\mu\text{ m} \leq R_{zDIN_s} \leq 50\text{ }\mu\text{ m}$ であることの3つの要件を同時に満たすことである。気孔率を5%以上30%未満とし、かつ T_c を $0.030\text{ mm} \leq T_c < 0.076\text{ mm}$ とすることにより、低熱容量化を達成しつつ耐エロージョン性を改良することが出来る。この場合において、気孔率を30%未満とすると、壁面が平滑になりすぎ、キャニング性が低下するが R_{a_s} を $0.5\text{ }\mu\text{ m} \leq R_{a_s} \leq 10\text{ }\mu\text{ m}$ 及び/又は R_{zDIN_s} が $5\text{ }\mu\text{ m} \leq R_{zDIN_s} \leq 5$

8

0 μm とすることにより、良好なキャニング性が得られる。気孔率が5 %未満では、熱容量が大きくなりすぎ、気孔率が30 %以上では、エロージョン量が大きくなりすぎる。 T_b が0.076 mm以上では、熱容量が大きくなりすぎ、0.03 mm未満では隔壁の強度が不足し、エロージョン量が大きくなりすぎる。ここで、気孔率を30 %以上とし、 T_b を0.076 mm未満としても本発明のもと同様の熱容量を得ることは可能であるが、この場合にはエロージョン量が大きくなりすぎる。また、 $R a_s$ が0.5 μm 未満且つ、 $R z D I N_s$ が5 μm 未満ではキャニング性が低下しすぎ、 $R a_s$ が10 μm より大きく、且つ $R z D I N_s$ が50 μm より大きいと、凹凸が大きすぎ、径のバラツキが大きくなりすぎるとともに、ハニカム構造対中の気孔が多くなりすぎ強度が低下し破損しやすくなる。本発明において、 $0.5 \mu\text{m} \leq R a_s \leq 10 \mu\text{m}$ であること及び $5 \mu\text{m} \leq R z D I N_s \leq 50 \mu\text{m}$ であることを同時に満たすことが好ましく、さらに $1.0 \mu\text{m} \leq R a_s \leq 10 \mu\text{m}$ であること及び $10 \mu\text{m} \leq R z D I N_s \leq 50 \mu\text{m}$ であることを同時に満たすことが好ましい。

本発明において、気孔率とは、セル隔壁2及び外壁4を形成する多孔質体全体の体積に対する多孔質体中の細孔（空孔）の体積を100分率で示したものである。また、基本壁厚（ T_b ）とは、ハニカム構造体1のセル隔壁の最も薄い壁厚をいう。本発明において、壁厚は全体に一樣であることが好ましいが、外周部側のセル隔壁の壁厚を厚くする場合は、それ以外の内側部分のセル隔壁の壁厚を一樣とすることが好ましく、この場合において該内側部分の壁厚が基本壁厚（ T_b ）となる。また、ハニカム構造体の開口端面10近傍の壁厚を厚くする場合にはその部分を除いて一樣の壁厚とすることが好ましく、この場合において、開口端面10近傍の隔壁を除いた隔壁の壁厚が基本壁厚（ T_b ）となる。また、平均表面粗さ（ $R a$ ）とは、後述の実施例において説明される条件で測定して得られた結果を基に平均線からの変位量の平均として算出されたものであり、 $R z D I N$ とは、上記と同じ条件で測定した範囲内において極大を示す任意の山状部分の頂点の高さから次の極小を示す谷状部分の最下点の高さの差の平均として算出されたものである。ここで、 $R a_s$ 及び $R z D I N_s$ は各々外壁4の $R a$ 及び $R z D I$

Nを示し、 $R a_s$ 及び $R z D I N_s$ は各々セル隔壁2の $R a$ 及び $R z D I N$ を示す。

本発明において、外壁4の平均表面細孔径が平均内部細孔径よりも大きいことが $R a_s$ 及び $R z D I N_s$ を大きくする点で好ましい。ここで、平均表面細孔径とは、開口細孔として外壁4の表面に表れている細孔の平均径を意味し、平均内部細孔径とは閉口細孔として外壁4の内部に存在する細孔の平均径を意味する。外壁4において細孔径の大きな細孔の比率を大きくすること、好ましくは細孔径が $1\mu m$ 以上の細孔が外壁4における全細孔の90%以上とすることにより平均表面細孔径を平均内部細孔径よりも大きくすることが出来る。

本発明において、気孔率を30%未満とするとセル隔壁2の表面も平滑になりやすいが、セル隔壁の平均表面粗さ($R a_s$)を $0.5\mu m \leq R a_s \leq 10\mu m$ 及び/又は($R z D I N_s$)を $5\mu m \leq R z D I N_s \leq 50\mu m$ 、さらに好ましくは $1.0\mu m \leq R a_s \leq 10\mu m$ 及び/又は $10\mu m \leq R z D I N_s \leq 50\mu m$ とすることも好ましい。これにより、触媒を担持させる際の触媒の担持力が増加し、触媒の脱落が防止される。

上記のように気孔率が5%以上30%未満とし、且つ $R a_s$ を $0.5\mu m \leq R a_s \leq 10\mu m$ 、好ましくは $1.0\mu m \leq R a_s \leq 10\mu m$ 及び/又は $R z D I N_s$ を $5\mu m \leq R z D I N_s \leq 50\mu m$ 、好ましくは $10\mu m \leq R z D I N_s \leq 50\mu m$ 、及び/又はセル隔壁2の平均表面粗さ($R a_s$)が $0.5\mu m \leq R a_s \leq 10\mu m$ 及び/又は $R z D I N_s$ が $5\mu m \leq R z D I N_s \leq 50\mu m$ とするために、本発明のハニカム構造体を構成するセル隔壁2及び外壁4において、 $1\mu m$ 以上の細孔径を有する細孔が全細孔容積の90容量%以上とすることが好ましい。細孔をこのような構成とすることにより表面の微細な凹凸を作り出すことが出来、上記 $R a$ 及び $R z D I N$ を容易に達成することが出来る。

また、本発明において、開口率が83%以上であると、圧力損失の低下を少なくし、熱容量も小さくすることが出来るため、本発明のハニカム構造体の浄化性能を向上させることが出来る。ここで開口率とはハニカム構造体開口端面10の面積に対してセル、即ち隔壁で仕切られた孔部が占める面積の比率を100分率で表したものを言う。開口率は、セル密度を減少させること及び/又はセル隔壁

を薄くすることにより向上させることが出来る。また、外壁4の厚さを0.076mm以上とすることは、担体のキャニング時の強度を向上させることが出来るため好ましい。

本発明において、図2に示すように外周部側のセル隔壁2aを厚くすることも耐エロージョン性を向上させる点で好ましい。また、外周部側のセル隔壁2を厚くすることによりアイソスタティック強度の向上が図られ、キャニング時の把持力を強くすることも出来るため、キャニング性も向上する。ここでアイソスタティック強度とは自動車規格JASO規格M505-87に準拠した試験により破壊時の加圧圧力値で示される強度である。図2において、外壁4に最も近接して最外周セル8があり、最外周セル8から内方に2番目のセル9が連続している。最外周セルの隔壁厚さを Tr_1 で、また、この2番目のセル9の隔壁厚さを Tr_2 で示す。図示はしないが、同様に5～15番目の範囲内のいずれかのセルの隔壁の厚さを $Tr_{5\sim15}$ で表す。なお、セル隔壁2は、外周セル隔壁2aと、基本セル隔壁2bとに大別される。

本発明のハニカム構造体は、最外周セルを起点として、そこから内方に連続する5～15番目の範囲内のいずれかの終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{5\sim15}$)と、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間の関係を、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{5\sim15}) / T_c \leq 3.00$ のようすることが好ましい。この値 $[(Tr_1 \sim Tr_{5\sim15}) / T_c]$ が、1.10未満であると、耐エロージョン性の向上に寄与せず、アイソスタティック強度の改善にも寄与しないためキャニング性の向上に寄与しない。また、3.00を超えると、熱容量及び圧力損失が増大する。また、1～4番目のセルの隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_4$)を特定の割合で厚くしても、耐エロージョン性やアイソスタティック強度の向上に寄与せず、15番目以降特に20番目以降のセルの隔壁厚さまでを特定の割合で厚くすると、圧力損失が増大するとともに、担体の質量が所定以上に増大することより、熱容量も増大し好ましくない。

図3に示すように、本発明のセラミック製ハニカム構造体においては、第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから

内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の断面が、逆台形状（図3（a））、糸巻き状（図3（b））、又は長方形状（セルごとに一様厚さ）（図3（c））で、かつ内方に向かって順次薄くなるように変化させ（薄くする比率は1.10～3.00の範囲内とすればよい）、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ（ T_c ）と一致させることが好ましい。このように構成することによって、熱容量や圧力損失の増加を抑えつつ耐エロージョン性の向上を図ることができる。

また、本発明においては、最外周セルのセル隔壁厚さ（ T_{r1} ）が、基本セル隔壁厚さ（ T_c ）との間に、 $1.10 \leq T_{r1}/T_c \leq 3.00$ の関係を有するとともに、最外周セルを1番目の第3の起点セルとして、そこから内方に連続する5～20番目の範囲内のいずれかの第3の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ（ $T_{r1} \sim T_{r5 \sim 20}$ ）が、基本セル隔壁厚さ（ T_c ）との間に、 $1.10 \leq (T_{r1} \sim T_{r5 \sim 20})/T_c \leq 3.00$ の関係を有し、それぞれのセル隔壁の断面が、前述のように、逆台形状、糸巻き状、又は長方形状で、かつ内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ（ T_c ）と一致させることが好ましい。このように構成することによって、圧力損失や耐熱衝撃性比の向上を図ることができる。

また、本発明においては、セル隔壁厚さ（ $T_{r1} \sim T_{r5 \sim 20}$ ）のそれぞれを、基本セル隔壁厚さ（ T_c ）との間に、上述のように、 $1.10 \leq (T_{r1} \sim T_{r5 \sim 20})/T_c \leq 2.50$ 、さらには $1.20 \leq (T_{r1} \sim T_{r5 \sim 20})/T_c \leq 1.60$ の関係を有するようにさらに限定した条件とすることが、熱容量や圧力損失を考慮したときに実用上好ましい。

また、近年ハニカム担体がトラック等の大型の車両にも搭載される機会が増加する傾向があり、ハニカム担体としても大型のものをを用いる必要が生じている。大型のハニカム担体の場合（ハニカム外壁の断面形状が円形の場合、その直径が約144mm以上、即ち断面積が約160cm²以上の場合）、最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、第1の終点セルを、最外周セルから内方に連続する10～40番目、好ましくは、10～30番目の範囲内のいずれかのセルまで

として、全体的に肉厚化部分を延長し、10～40番目のセル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}$) の基本セル隔壁厚さ (T_c) に対する比 ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}} / T_c$)、好ましくは、10～30番目のセル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 30}}$) の基本セル隔壁厚さ (T_c) に対する比 ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 30}} / T_c$) を、実用上、通常は、1.10～3.00、好ましくは、1.10～2.50、さらに好ましくは、1.20～1.60となるように構成することが望ましい。

本発明において、耐エロージョン性をさらに改良するために、開口端面10から軸方向に30mm以内の範囲Bにあるセル隔壁2の全部又は一部の気孔率の値を他の部分のセル隔壁の気孔率の値よりも5以上小さくすることが好ましい。これは、例えば通常のセル隔壁2（範囲B以外の部分のセル隔壁）の気孔率が28%の場合、範囲Bにあるセル隔壁2の一部又は全部の気孔率を23%以下とすることを意味する。この場合において、気孔率を小さくする開口端面10からの長さは一様であっても良いが、各隔壁2ごとに0～30mmの間で任意の長さを取ることを、即ちこの長さが一様でないことが好ましい。一様にしないことで、気孔率が変化する境界部分の応力集中を緩和することができる。

また、上記範囲Bにあるセル隔壁2の全部又は一部の壁厚を他の部分のセル隔壁2の壁厚よりも厚くすることも耐エロージョンをさらに向上させるために好ましく、この場合においても壁厚の厚い領域が各隔壁2ごとに0～30mmの間で任意の長さを取ることを、即ちこの長さが一様でないことが上記と同様応力集中を緩和する点で好ましい。

上記のように、ハニカム構造体1の外周部側のセル隔壁を厚くしたり、開口端面10近傍の隔壁の気孔率を小さくしたり、外壁を厚くしたりすることは、特に隔壁の厚さが薄い場合に効果があり、この場合には隔壁厚さ T_c が $T_c \leq 0.056 \text{ mm}$ であることが好ましい。

また、B軸強度を0.8MPa以上とすることにより、排気ガス中の異物が隔壁に衝突した際の破損を低減することが出来、耐エロージョン性を向上させる上で好ましい。ここでB軸強度とは、JASO規格M505-87で規定されているものであって、軸方向に垂直かつセル隔壁に沿った方向で試料を切り出して測

定された強度を意味する。

本発明に用いられるセル隔壁及びハニカム外壁としては、例えば、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア及び炭化珪素からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料から形成されてなるものを挙げることができる。

また、本発明のハニカム構造体の断面形状としては、例えば、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形形状を挙げることができる。中でも、円、楕円、長円が好ましい。

また、本発明に用いられるセルの断面の形状としては特に制限はないが、例えば、三角形以上の多角形状、例えば正方形、長方形、及び六角形とすることを挙げることができる。中でも、三角形、四角形又は六角形のうちのいずれかであることが好ましい。

本発明のハニカム構造体の用途には特に限定はなく、各種フィルターや触媒担体などの各種用途に用いることが出来るが、自動車排気ガス浄化用担体に用いることが特に好ましい。また、本発明のハニカム構造体は、図4に示すように触媒コンバーター容器に組み込んで使用されることが好ましい。ここで、ハニカム構造体13はコンバーター容器11内において、その外周面でリング12により把持されて組み込まれている。リング12としては特に制限はないが、通常、金属メッシュ製のものが使用される。なお、コンバーター容器11とハニカム構造体13の外周面との間には、マット、クロス等の把持材14を介在させることが好ましい。

また、ハニカム構造体の最外周セル隔壁と外壁とが接する個所を肉盛り（接点肉盛り）したり、隣接する隔壁が、隔壁間が狭まりながら外壁と接する個所で、少なくともそれらの隔壁間において外壁の内側に肉盛り（V字接続肉盛り）して、上述の、隔壁（セル隔壁）形状の高精度化、アイソスタティック強度の向上等の効果を維持しつつ、セル隔壁の厚さを相対的に薄くしてもよい。具体的には、セルのコーナ一部を、1.2 mm以下の曲率半径を有するように形成することが好ましく、また、セル隔壁とハニカム外壁とが接する交点が、1.2 mm以下の曲

率半径を有するように形成することが好ましい。

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

例えばコージェライトを材質とするハニカム構造体は、例えば、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの中から、化学組成が SiO_2 42～56重量%、 Al_2O_3 30～45重量%、 MgO 12～16重量%の範囲に入るように所定の割合に調合されたコージェライト化原料に、造孔剤としてグラファイトを15～25重量%、及びPET、PMMA、架橋ポリスチレン、フェノール樹脂等の合成樹脂を5～15重量%添加し、メチルセルロース類、界面活性剤を所定量添加後、水を適宜加えて混練し坯土とする。次いで、この坯土を真空脱気後、ハニカム構造に押出成形し、誘電乾燥もしくはマイクロ波乾燥、熱風乾燥法により乾燥した後、最高温度を1400～1435℃の間で焼成するという一連の工程により、製造することができる。

一般に、気孔率を30%以下とするためには、平均粒子径の小さいタルク、具体的には平均粒子径7 μm 以下のタルクとタルクの平均粒子径の1/3以下のカオリンが用いられるが、本発明の第二のアスペクトの特徴は、原料として、平均粒径7 μm 以上の粗粒タルクと粗粒タルクの平均粒子径の2/3以下の微粒タルクを組み合わせ、且つ、平均粒径7 μm 以上の粗粒カオリンと粗粒カオリンの平均粒径の2/3以下の微粒カオリンを組み合わせることである。このような組み合わせを用いることにより、気孔率、及び外壁の表面粗さ(R_a 、 R_z 、 $DI N_s$)が第一の発明の範囲にはいるハニカム構造体を容易に製造することが出来る。粗粒タルクと微粒タルクの好ましい割合は10/90～60/40、粗粒カオリンと微粒カオリンの好ましい割合は10/90～60/40である。さらに、バンバリニーダー、加圧ニーダー、連続成形機等の練りが強く原料のパッキングが密になるような混練装置を用いて成形を行うことが、より気孔率が低く表面粗さの粗いハニカム構造体を製造する上で好ましい。なお、平均粒径とは、堀場製作所製LA-910（レーザー回折方式）で粒度分布を測定して得られた重量平均粒径をいう。

実施例

次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、配合比における％は重量％を意味する。

ハニカム構造体の製造

実施例 1～4

表 1 に示す原料 100％に対して、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 8％とラウリン酸カリ石鹼 0.5％、ポリエーテル 2％、水 28％をミキサーで混合し、連続成形機に投入し、壁厚 0.055mm、セル密度 900セル/in² (140セル/cm²) のハニカムを成形した。これを所定寸法に切断し、最高温度 1430℃で 4 時間保持し焼成した。

比較例 1 及び 2

表 1 に示す原料 100％に対して、メチルセルロース 4％とステアリン酸ソーダ 0.7％、水 28％をオープン式シグマニーダーにて混練し坏土とした。これを真空度練機でシリンダー状坏土とし、これを押し出し成形機に投入し、壁厚 55μm、セル密度 900セル/in² (140セル/cm²) のハニカムを成形した。これを所定寸法に切断し、最高温度 1430℃で 4 時間保持し焼成した。

実施例 1～4 及び比較例 1、2 で得られたハニカム構造体の気孔率、平均細孔径及び外壁の平均表面粗さ (R_a) 及び R_z DIN₅ を以下の方法により測定した。

気孔率の測定

測定装置 ポロシメーター(マイクロメリティクス社製、オートポア 9220 型装置)

測定手順

- (1) ハニカム構造体から 0.1g 以上の試料を切り出した。
- (2) 試料を 150℃で 2 時間乾燥後、容器に入れ装置にセットした。
- (3) 容器内に水銀を注入し規定の細孔径に相当する圧力を加え、試料に吸収された水銀容積を求めた。

(4) 細孔分布は圧力と吸収された水銀容積から計算し求めた。

(5) 細孔容積は68.6 MPa (700 kgf/cm²) の圧力を加え吸収された水銀容積から計算し求めた。

(6) 気孔率は、総細孔容積より、以下の式で求めた。

$$\text{気孔率}\% = \frac{\text{総細孔容積}(1\text{ g 当たり}) \times 100}{\text{総細孔容積}(1\text{ g 当たり}) + 1/2.52}$$

表面粗さの測定

規格：ISO 4287/1

測定装置：テーラー・ホブソン社製、表面粗さ形状測定機、フォームタリサーフS4C

触針先端半径：2 μm

測定速度：1 mm/sec

測定方向：セル隔壁表面の長手方向に対して90° (図1 (b)において、Dで示される方向)

測定長さ：約25 mm

測定箇所：任意の5箇所を各2回測定しその平均値を測定値とした。

結果を表1に示した。比較例1で得られたハニカム構造体は、表面粗さ R_a 、及び $R_z D I N_s$ の値は大きくなったが、気孔率が30%を超えてしまった。比較例2で得られたハニカム構造体は、気孔率は30%より小さくなったが R_a 、及び $R_z D I N_s$ の値が小さくなってしまった。実施例1～4で得られたハニカム構造体は気孔率、 R_a 、及び $R_z D I N_s$ が本発明のハニカム構造体の範囲に入るものであった。以上の結果より、本発明の製造方法を用いることにより気孔率が5%以上30%未満であり、且つ $0.5 \mu\text{m} \leq R_a \leq 5 \mu\text{m}$ 及び/又は $5 \mu\text{m} \leq R_z D I N_s \leq 50 \mu\text{m}$ のハニカム構造体を容易に製造できることがわかった。

(表1)

| 試験No. | 配合割合(wt%) | | | | | | | 成型体の特性 | | | | | | |
|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|--|----------------------------------|------------------------------------|---|---|------------|--------------------------|---------------------------------------|--|
| | タルクA (平均粒 径 μm) | タルクB (平均粒 径 μm) | カオリンA (平均粒 径 μm) | カオリンB (平均粒 径 μm) | 7 μm 以下 (平均粒 径 μm) | 水酸化アル ミニウム (平均粒 径 μm) | シリカ (平均粒 径 μm) | 平均粒子径比 タルクA/タルクB カオリンA/カオリンB | A軸の熱 膨張係数 ($\times 10^{-6}$ °C) | B軸の熱 膨張係数 ($\times 10^{-6}$ °C) | 気孔率 (%) | 平均径 (μm) | 外壁表面 粗さ (μm) Ra | 外壁表面 粗さ (μm) RzDIN |
| 実施例1 | 20 (12) | 21 (8) | 10 (10) | 32* (3) | 10 (5) | 7 (2) | — | 1/0.67 1/0.3 | 0.51 | 0.82 | 30 | 4.1 | 1.9 | 13.6 |
| 実施例2 | 5 (11) | 35 (7) | 5 (15) | 32* (10) | 8 (5) | 13 (2) | 2 (4) | 1/0.64 1/0.67 | 0.54 | 0.85 | 28 | 3.6 | 1.7 | 12.1 |
| 実施例3 | 20 (7) | 20 (4) | 20 (7) | 17 (2.5) | 8 (3) | 13 (1.5) | 2 (2) | 1/0.57 1/0.43 | 0.36 | 0.67 | 22 | 2.7 | 1.3 | 9.3 |
| 実施例4 | 10 (20) | 30 (4) | 12 (7) | 10 (2.5) | 16 (3) | 12 (1.5) | 10 (2) | 1/0.2 1/0.43 | 0.81 | 1.12 | 26 | 8.6 | 1.5 | 10.5 |
| 比較例1 | 40 (8) | — | 20 (6) | 17* (6) | 8 (5) | 13 (2) | 2 (4) | — 1/1 | 0.68 | 1.01 | 31 | 4.3 | 1.9 | 13.2 |
| 比較例2 | 41 (4.5) | — | 20.5* (1) | 25 (0.4) | 13.5 (4) | — | — | — 1/0.4 | 0.63 | 0.82 | 27 | 1.8 | 0.4 | 4.0 |

*吸液力オリン

*仮装カオリン

実施例 5, 6 及び比較例 3, 4

実施例 1～4 と同様の製造方法により、セル密度 900 セル/ in^2 (140 セル/ cm^2) であって、表 2 に示すセル隔壁厚さ及び気孔率のハニカム構造体 (実施例 5, 6 及び比較例 3, 4) を作成し以下の方法で耐エロージョン性を評価した。

耐エロージョン性の評価

ハニカム構造体を直列 4 気筒、排気量 1.8 リットルのガソリンエンジンの排気ポートに、ハニカム構造体が把持、收容された金属キャンを接続した。即ち、サンプルをエンジンの直近に配置した。次に図 5 に示される条件でエンジンを運転し、回転数が 6000 rpm となったところで砥粒 (炭化珪素、GC320、平均粒径 50 μm) を 0.1 グラム投入した。さらに図 5 に示される条件でエンジンの運転を続け 130 秒を 1 サイクルとして、2 サイクルに 1 回砥粒を投入しこれを連続的に繰り返した。合計の砥粒投入量を約 2 g ～ 16 g 程度まで変えて数回の試験を行い、その結果から砥粒投入量が 10 g のときのハニカム構造体のエロージョン量 (風蝕体積) を算出した。

エロージョン量は、図 6 に示すように、ハニカム構造体 1 のエロージョン量を測定する側の加工端面にゴムシートを巻きつけ、その中に直径 1.5 mm のセラミック製ビーズ 20 を約 3 mm の高さで敷き詰めた後回収してビーズ体積を測定し、エロージョン試験後のビーズ体積と試験前のビーズ体積との差を取ることで測定し、これを 3 回行った平均をエロージョン量とした。

結果を表 2 に示す。ここで、熱容量の指標として、各ハニカム構造体の嵩密度を算出した。比較例 3 のサンプルは、耐エロージョン性は良好であったが、嵩密度が大きく熱容量が大きいことを示している。比較例 4 のサンプルは、嵩密度は小さく熱容量は低い、エロージョン量が大きく耐エロージョン性が悪かった。これに対して、実施例 5 及び 6 のサンプルは耐エロージョン性も嵩密度も低く耐エロージョン性と低熱容量化がバランス良く改良されたことがわかる。特に、実施例 5 及び 6 のサンプルと比較例 4 のサンプルは嵩密度、即ち熱容量に近いにもかかわらず実施例 5 及び 6 のサンプルが少ないエロージョン量を示し、本願発明

のハニカム構造体は、低熱容量化と耐エロージョン性の向上がバランス良く達成されたことがわかる。

(表 2)

| | セル密度 (セル/cm ²) | 基本隔壁厚 (mm) | 肉厚部隔厚 (mm) | 開口率(P) (%) | 気孔率 (%) | 投入量10gでの エロージョン量(cm ³) | 嵩密度 (g/cm ³) |
|------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| 実施例5 | 140 | 0.086 | 0.086 | 85.1 | 28 | 2.0 | 0.291 |
| 実施例6 | 140 | 0.062 | 0.062 | 85.9 | 26 | 3.8 | 0.283 |
| 比較例3 | 140 | 0.086 | 0.086 | 80.7 | 35 | 1.8 | 0.336 |
| 比較例4 | 140 | 0.071 | 0.071 | 83.9 | 35 | 5.0 | 0.284 |

実施例 7 及び比較例 5

実施例 7 及び比較例 5 として各々実施例 6 及び比較例 4 で得られたハニカム構造体に触媒を担持させ、上記と同様の耐エロージョン試験を行った。触媒の担持は、ハニカム構造体を、活性アルミナ及び触媒貴金属を含む溶液中に浸漬し、余分な溶液を除去した後に焼き付けることにより行った。

結果を表 3 に示す。実施例 7 及び比較例 5 より、触媒を担持させることにより耐エロージョン性が向上したが、この場合においても本発明のハニカム構造体（実施例 7）は、比較例 5 のハニカム構造体よりも良好な耐エロージョン性を示した。

(表 3)

| | セル密度 (セル/cm ²) | 基本隔壁厚 (mm) | 肉厚部隔厚 (mm) | 開口率(P) (%) | 気孔率 (%) | 投入量10gでの エロージョン量(cm ³) | 嵩密度 (g/cm ³) |
|------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| 実施例7 | 140 | 0.062 | 0.062 | 85.9 | 26 | 0.4 | 0.283 |
| 比較例5 | 140 | 0.071 | 0.071 | 83.9 | 35 | 1.2 | 0.284 |

実施例 5、比較例 4 で得られたサンプルの表面粗さを上記方法により測定し比較例 2 の結果と共に表 4 に示した。また、これらのサンプルの細孔分布を上記と同様の方法により測定した。さらに、これらのサンプルのキャニング性を以下の方法で測定した。

サンプルであるハニカム構造体の周りに把持材（0.2 g/cm³）を巻き、SUS製のキャンに把持させた後、温度 600℃で押しぬき速度 1 mm/min.

でハニカム構造体を押しぬいたときの最大荷重 (N) を測定しキャニング製の指標とした。

これらの結果を表 4 に示す。表 4 より、実施例 5 及び比較例 4 のサンプルの Ra_s 及び $RzDIN_s$ は各々 $0.5 \mu m$ 以上、 $5 \mu m$ 以上であり、細孔分布は $1 \mu m$ 以上の細孔径を有する細孔が 90 容量% 以上であったが、比較例 2 のサンプルは $Ra_s = 0.4$ 及び $RzDIN_s = 4$ であり、又細孔分布は $1 \mu m$ 以上の細孔径を有する細孔が 55 容量% であった。さらに、実施例 5 及び比較例 4 のサンプルの押しぬき強度は 480 N 及び 510 N と高い強度を示し良好なキャニング性を示したが比較例 2 のサンプルの押しぬき強度は 205 N と低くキャニング性が十分でないことを示した。

(表 4)

| | Ra_s (μm) | $RzDIN_s$ (μm) | 押しぬき荷重 (N) |
|-------|-----------------------|--------------------------|---------------|
| 実施例 5 | 1.7 | 11.9 | 480 |
| 比較例 4 | 1.8 | 12.8 | 510 |
| 比較例 2 | 0.4 | 4 | 205 |

実施例 8 及び比較例 6

次に、基本セル隔壁厚さに対して最外周のセルから内方へ 10 セルまでのセル隔壁厚さを表 5 に示すように厚くしたサンプル (図 2 に示すようなハニカム構造体) を実施例 1 ~ 4 と同様の方法で作成し、上記と同様の方法により触媒を担持させた後、上記と同様の方法にて耐エロージョン性を評価した。結果を表 5 に示す。本発明のサンプル (実施例 8) は基本壁厚が $0.056 mm$ と非常に薄いにもかかわらず、比較的良好な耐エロージョン性を示した。比較例 6 で得られたサンプルも基本壁厚が $0.055 mm$ と薄いわりには比較的良好な耐エロージョン性を示したが、外周側壁厚が実施例 8 のサンプルより厚いにもかかわらず実施例 8 のサンプルよりも多いエロージョン量を示した。

(表 5)

| | セル密度 (セル/cm ²) | 基本隔壁厚 (mm) | 肉厚部隔壁厚 (mm) | 開口率(P) (%) | 気孔率 (%) | 投入量10gでの エロージョン量(cm ³) |
|------|-------------------------------|---------------|----------------|---------------|------------|---------------------------------------|
| 実施例8 | 140 | 0.056 | 0.072 | 86.3 | 27 | 1.0 |
| 比較例6 | 140 | 0.055 | 0.081 | 85.9 | 35 | 1.8 |

実施例 9 及び 10

実施例 1～4と同様の方法で基本セル隔壁厚さ 0.047 mm、最外周セルから内方へ 10 セルまでのセル隔壁厚さ 0.067 mm、気孔率 27 % のサンプルを作成し、上記と同様の方法で触媒を担持させ、さらに排気ガスの当たる端面から 5 mm の部分の気孔率を以下の方法により 18 % と低下させた後、上記と同様の方法で耐エロージョン性を評価した。

端面気孔率低下方法

セルペンに水を加え混ぜた後、シリカゾルを加え混ぜ、さらに界面活性剤を加え混ぜることにより、微粒セルペン (1～2 μm) 固形分を全体の 90 重量%、コロイダルシリカ (シリカゾル 30 重量%) 固形分を全体の 10 重量%に界面活性剤が微量添加された成分が全体の 40 重量%、水が全体の 60 重量%の比のスラリーを作成した。次に、ハニカム構造体を乾燥機にて 150℃、1 時間以上加熱乾燥させた後取りだして重量を測定した。このハニカム構造体を常温になるまで放置した後、容器に端面強化深さまでスラリーを入れハニカム構造体を容器底まで付く様に 1～2 秒間含浸させた。ハニカム構造体を持ち上げ、振ってある程度液を落とした後、エアブローにて内部液を除去した。目詰まりが無いことを確認した後ホットブラスターにて乾燥 (約 130℃、風速 2 m/秒、3 分以上) 後、さらに乾燥機にて乾燥 (150℃、1 時間以上) した。これを上記ハニカム構造体の焼成条件にて焼成して、端面の気孔率を低下させた。

表 6 に端面の気孔率を低下させなかったサンプル (実施例 9) 及び端面の気孔率を低下させたサンプル (実施例 10) の耐エロージョン性試験の結果を示す。基本セル隔壁厚さを 0.047 mm とすると、外周部側のセル隔壁を厚くしてもかなりのエロージョン量 (3.3 cm³) を示したが、端面の気孔率をさらに低下させることによりエロージョン量は 1.8 cm³ に改良された。

(表 6)

| | セル密度 (セル/cm ²) | 基本隔壁厚 (mm) | 肉厚部隔厚 (mm) | 開口率(P) (%) | 気孔率 (%) | 投入量10gでの エロージョン量(cm ³) | 端面の気孔率 (%) |
|-------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|------------|---------------------------------------|---------------|
| 実施例9 | 140 | 0.047 | 0.067 | 88.6 | 27 | 3.3 | 27 |
| 実施例10 | 140 | 0.047 | 0.067 | 88.6 | 27 | 1.8 | 18 |

産業上の利用可能性

以上のように、本発明のハニカム構造体は、耐エロージョン性、低熱容量化及びキャニング性がバランス良く改良され、各種フィルターや触媒担体、特に自動車排気ガス浄化用触媒担体として有用なものである。また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、低気孔率であるとともに外壁及び／又はセル隔壁の表面粗さの粗いハニカム構造体を容易に且つ経済的に製造することが出来、上記特質（良好な耐エロージョン性、低熱容量及び良好なキャニング性）を有するハニカム構造体の製造に有用な方法である。

請求の範囲

1. 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、

気孔率が5%以上30%未満であり、且つ前記隔壁の基本壁厚 (T_c) が $0.030\text{ mm} \leq T_c < 0.076\text{ mm}$ であるとともに、外壁の平均表面粗さ ($R a_s$) が $0.5\text{ }\mu\text{m} \leq R a_s \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 及び／又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ ($R z D I N_s$) が $5\text{ }\mu\text{m} \leq R z D I N_s \leq 50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とするハニカム構造体。

2. 前記平均表面粗さ ($R a_s$) が $0.5\text{ }\mu\text{m} \leq R a_s \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、且つ前記極大点から次の極小点までの平均高さ ($R z D I N_s$) が $5\text{ }\mu\text{m} \leq R z D I N_s \leq 50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。

3. 前記平均表面粗さ ($R a_s$) が $1.0\text{ }\mu\text{m} \leq R a_s \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、且つ前記極大点から次の極小点までの平均高さ ($R z D I N_s$) が $10\text{ }\mu\text{m} \leq R z D I N_s \leq 50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。

4. ハニカム構造体の開口率 (P) が83%以上であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハニカム構造体。

5. ハニカム構造体の外壁厚さ (T_s) が 0.076 mm 以上であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載のハニカム構造体。

6. 前記外壁の平均表面細孔径が平均内部細孔径よりも大きいことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のハニカム構造体。

7. 前記セル隔壁の平均表面粗さ ($R a_c$) が $0.5\text{ }\mu\text{m} \leq R a_c \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 及び／又は前記セル隔壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ ($R z D I N_c$) が $5\text{ }\mu\text{m} \leq R z D I N_c \leq 50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のハニカム構造体。

8. ハニカム構造体において、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する細孔が全細孔容積の90容量%以上であることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載

のハニカム構造体。

9. 前記最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する5～20番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}$)が、前記基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有することを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のハニカム構造体。

10. 前記最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する5～15番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 15}}$)が、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 15}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有することを特徴とする請求項9に記載のハニカム構造体。

11. 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを実質的に一様厚さとなるように、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させたことを特徴とする請求項9又は10に記載のハニカム構造体。

12. 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の断面が逆台形状になるように、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させたことを特徴とする請求項9又は10に記載のハニカム構造体。

13. 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の断面が糸巻き状に、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させたことを特徴とする請求項9又は10に記載のハニカム構造体。

14. 最外周セルのセル隔壁厚さ (T_{r_1}) が、前記基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq T_{r_1} / T_c \leq 3.00$ の関係を有するとともに、最外周セルを1番目の第3の起点セルとして、そこから内方に連続する5~20番目の範囲内のいずれかの第3の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}$) が、基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有し、それぞれのセル隔壁の断面が逆台形状、又は糸巻き状、或いは一様厚さになるように、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させることを特徴とする請求項9に記載のハニカム構造体。

15. 前記セル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}$) のそれぞれが、前記基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}) / T_c \leq 2.50$ の関係を有することを特徴とする請求項9乃至14の何れか1項に記載のハニカム構造体。

16. 前記セル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}$) のそれぞれが、前記基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.20 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}) / T_c \leq 1.60$ の関係を有することを特徴とする請求項9乃至14の何れか1項に記載のハニカム構造体。

17. ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面積が 160 cm^2 以上であり、かつ最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する10~40番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}$) が、基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有することを特徴とする請求項9乃至16の何れか1項に記載のハニカム構造体。

18. ハニカム構造体の一方又は両方の開口端面から30mm以内の隔壁部分の一部又は全部における気孔率(%)の値が他の隔壁部分における気孔率(%)の値より5以上小さいことを特徴とする請求項1乃至17の何れか1項に記載のハニカム構造体。

19. 前記気孔率の値が5以上小さい隔壁部分の開口端面からの長さが一様で

ないことを特徴とする請求項18に記載のハニカム構造体。

20. ハニカム構造体の一方又は両方の開口端面におけるセル隔壁の壁厚が、その他の部分におけるセル隔壁の壁厚よりも厚いことを特徴とする請求項1乃至19の何れか1項に記載のハニカム構造体。

21. 前記 T_c が $T_c \leq 0.056$ mmであることを特徴とする請求項9乃至20の何れか1項に記載のハニカム構造体。

22. B軸曲げ強度が0.8 MPa以上であることを特徴とする請求項1乃至21の何れか1項に記載のハニカム構造体。

23. ハニカム構造体が、コージェライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア及び炭化珪素からなる群から選ばれる1種又は2種以上の材料から形成されてなることを特徴とする請求項1乃至22の何れか1項に記載のハニカム構造体。

24. ハニカム構造体の断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形形状であることを特徴とする請求項1乃至23の何れか1項に記載のハニカム構造体。

25. セルの断面形状が三角形又は六角形であることを特徴とする請求項1乃至24の何れか1項に記載のハニカム構造体。

26. ハニカム構造体が自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いられることを特徴とする請求項1乃至25の何れか1項に記載のハニカム構造体。

27. ハニカム構造体のセル隔壁に触媒成分が担持され、外壁の外周面で把持されて、触媒コンバーターに組み込まれていることを特徴とする請求項1乃至26の何れか1項に記載のハニカム構造体。

28. ハニカム構造体のセル隔壁の交点が、1.2 mm以下の曲率半径を有するように形成されていることを特徴とする請求項1乃至27の何れか1項に記載のハニカム構造体。

29. 前記セル隔壁と前記ハニカム外壁とが接する交点が、1.2 mm以下の曲率半径を有するように形成されていることを特徴とする請求項1乃至28の何れか1項に記載のハニカム構造体。

30. 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、気孔率が5%以上30%未満であり、且つ前記隔壁の基本壁厚 (T_c) が $0.030\text{ mm} \leq T_c < 0.076\text{ mm}$ であるとともに、外壁の平均表面粗さ (R_{a_s}) が $0.5\text{ }\mu\text{m} \leq R_{a_s} \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 及び／又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ (R_{zDIN_s}) が $5\text{ }\mu\text{m} \leq R_{zDIN_s} \leq 50\text{ }\mu\text{m}$ であるハニカム構造体の製造方法であって、

少なくともタルク成分とカオリン成分を含み、前記タルク成分が $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する粗粒タルクと前記粗粒タルクの $2/3$ 以下の平均粒径を有する微粒タルクを含み、且つ前記カオリン成分が $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する粗粒カオリンと前記粗粒カオリンの $2/3$ 以下の平均粒径を有する微粒カオリンを含む原料を用いて製造することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

31. ハニカム構造体が請求項2乃至29の何れか1項に記載のハニカム構造体である、請求項30に記載のハニカム構造体の製造方法。

1 / 5

図 1 (a)

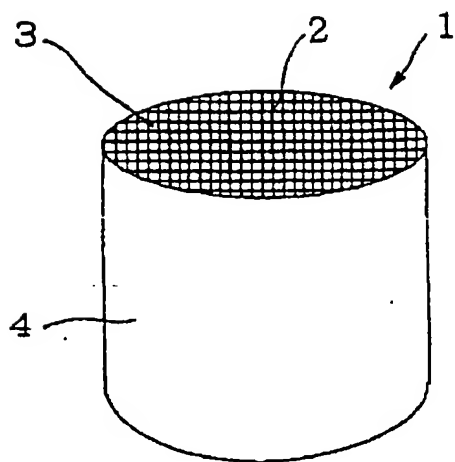


図 1 (b)

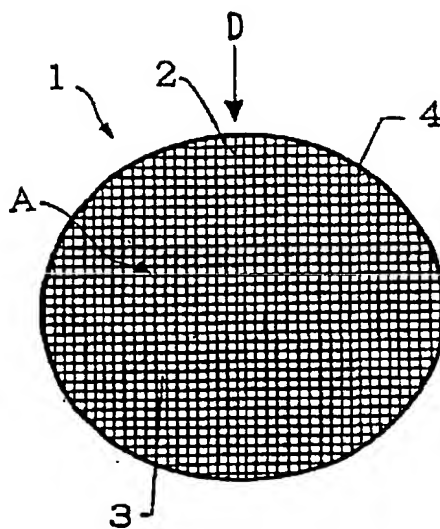


図 1 (c)

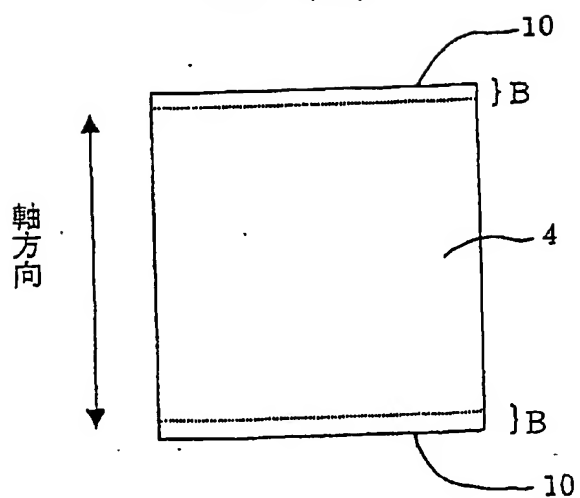


図 2

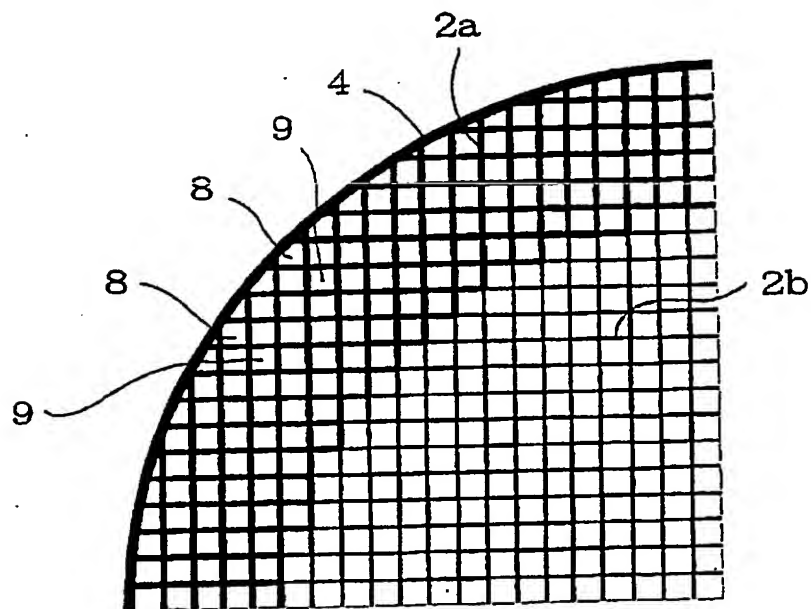


図 3 (a)

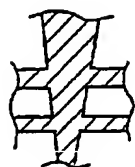


図 3 (b)

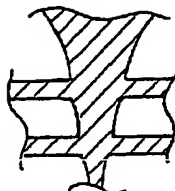


図 3 (c)

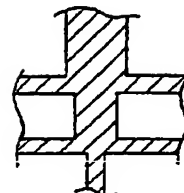


図 4

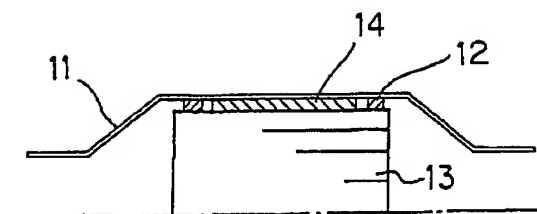


図 5

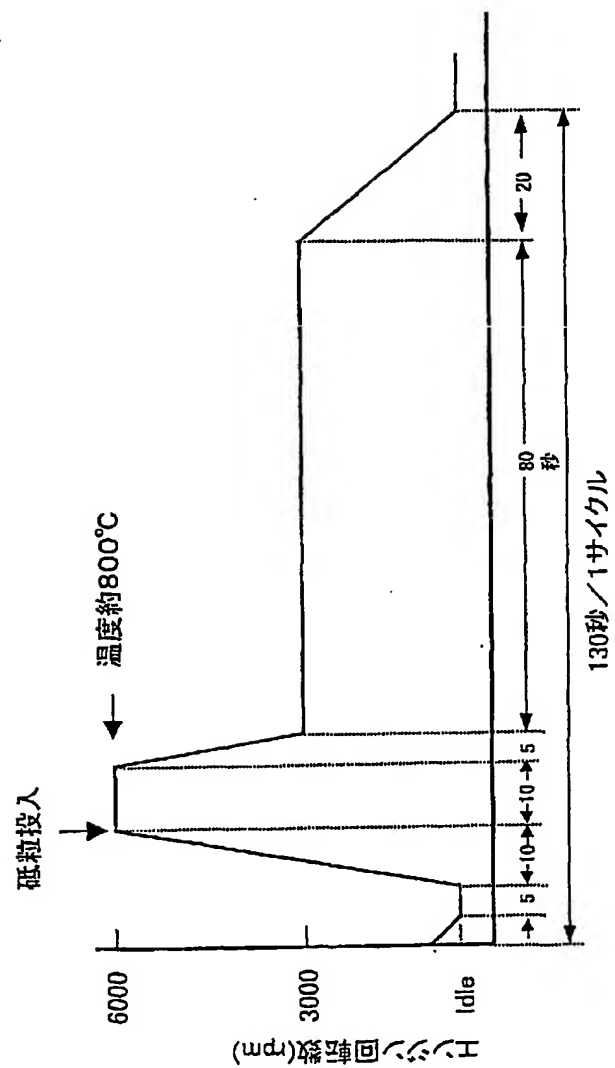
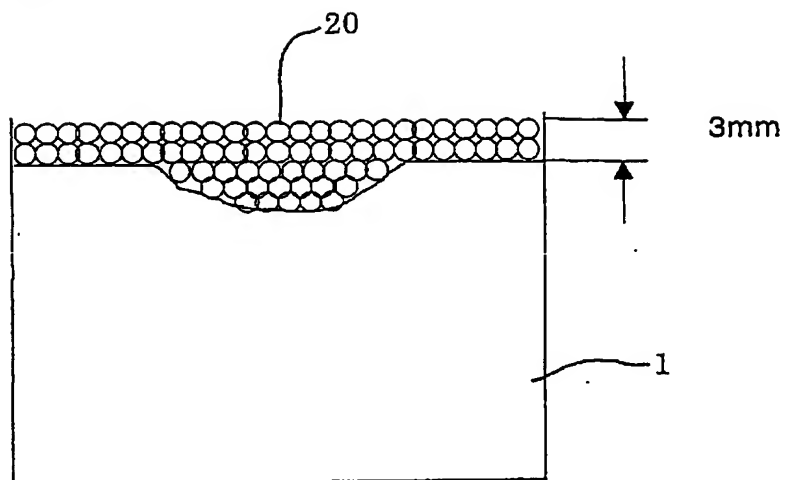


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J35/04, 35/10, F01N3/28, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J35/04, 35/10, F01N3/28, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|--|
| Y | JP 10-174885 A (Nippon Soken, Inc.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims; examples; comparative examples & US 5997984 A & DE 19756517 A | 1-10, 15-17, 20-31 11-14, 18, 19 |
| A | | |
| Y | JP 2000-225340 A (Denso Corp.), 15 August, 2000 (15.08.00), Claims; examples; comparative examples & DE 19757311 A | 1-10, 15-17, 20-31 |
| Y | JP 2000-279729 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims; examples; comparative examples (Family: none) | 1-10, 15-17, 20-31 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May, 2002 (28.05.02)

Date of mailing of the international search report

11 June, 2002 (11.06.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2-86847 A (NGK Insulators, Ltd.), 27 March, 1990 (27.03.90), Claims; examples; comparative examples (Family: none) | 1-10, 15-17, 20-31 |
| Y | JP 11-277653 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claims; examples; comparative examples (Family: none) | 4, 9, 10, 15-17 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01J35/04, 35/10, F01N3/28, B01D39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01J35/04, 35/10, F01N3/28, B01D39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|--|
| Y A | JP 10-174885 A (株式会社自動車部品総合研究所) 1998.06.30、特許請求の範囲、実施例、比較例、& US 5997984 A & DE 19756517 A | 1-10, 15-17, 20-31 11-14, 18, 19 |
| Y | JP 2000-225340 A (株式会社デンソー) 2000.08.15、特許請求の範囲、実施例、比較例、& DE 19757311 A | 1-10, 15-17, 20-31 |
| Y | JP 2000-279729 A (株式会社イビデン) 2000.10.10、特許請求の範囲、実施例、比較例、(ファミリーなし) | 1-10, 15-17, 20-31 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.05.02

国際調査報告の発送日

11.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 雅博



4G

8516

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|-----------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 2-86847 A (日本碍子株式会社) 1990.03.27、特許請求の範囲、 実施例、比較例、(ファミリーなし) | 1-10, 15-17, 20-31 |
| Y | JP 11-277653 A (日本碍子株式会社) 1999.10.12、特許請求の範 囲、実施例、比較例、(ファミリーなし) | 4, 9, 10, 15-17 |